

CURABLE COMPOSITION

10. W1292-02

Patent number: JP61192722
Publication date: 1986-08-27
Inventor: OTSUKA MASAHIKO; others: 02
Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: C08G59/50
- european:
Application number: JP19850031439 19850221
Priority number(s):

Abstract of JP61192722

PURPOSE: The titled composition excellent in storage stability and curability, by mixing an epoxy resin with a specified compound with a surface-treated powder curing agent for epoxy resin.

CONSTITUTION: 100pts.wt. epoxy resin (A) having at least two epoxy groups in the molecule and a hydrolyzable chlorine content ≤ 300 ppm (e.g., bisphenol A diglycidyl ether) is mixed with 5-80pts.wt. at least one compound (B) selected from among a guanidine compound, an aromatic amine compound, a carboxylic acid anhydride compound and a hydrazide compound, 0.1-20pts.wt. compound (C) of an m.p. which is by 5-50 deg.C higher than that before coating, obtained by treating a powdered epoxy resin curing agent of an m.p. of 50-150 deg.C and a particle diameter $\leq 50\mu$ (e.g., m-phenylenediamine) with a surface-treating agent (e.g., tolylene diisocyanate) to form a 100-10,000Angstrom -thick film on the surface of the curing agent and, optionally, another curing agent, additives such as extender and reinforcement, an organic solvent, a (non)reactive diluent, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-192722

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月27日

C 08 G 59/50

6946-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 硬化性組成物

⑯ 特 願 昭60-31439

⑰ 出 願 昭60(1985)2月21日

⑱ 発 明 者	大 塚	正 彦	富士市蛟島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者	石 村	秀 一	富士市蛟島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者	山 村	英 夫	富士市蛟島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人	旭化成工業株式会社		大阪市北区堂島浜1丁目2番6号	
㉑ 代 理 人	弁理士 星 野 透			

明 細 書

〔 従 来 の 技 術 〕

1. 発 明 の 名 称

硬化性組成物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

1. (1). エポキシ樹脂と

(2). グアニジン化合物、芳香族アミン化合物、カルボン酸無水物化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた一つもしくはその混合物および

(3). 融点が50〜150℃の粉末状エポキシ樹脂用硬化剤に表面処理剤を加えて表面処理することによつて、表面処理後の融点が表面処理前の融点に比べて5〜50℃高い化合物

とからなる硬化性組成物。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔 産 業 上 の 利 用 分 野 〕

本発明は、1成分型エポキシ樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、常温での貯蔵安定性が優れ、かつ加熱硬化条件において短時間で硬化して優れた硬化性能を与える1成分型エポキシ樹脂組成物に関するものである。

エポキシ樹脂はその硬化物の優れた物性から接着剤、塗料、積層、注型等の多方面に用いられている。現在一般に用いられているエポキシ樹脂組成物は、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤の2成分を混合する、いわゆる2成分型のものである。2成分型エポキシ樹脂組成物は室温で硬化しうる反面、エポキシ樹脂と硬化剤を別に保管し、必要に応じて両者を計量・混合した後使用せねばならないうために、保管や取扱いが煩雑である。その上、可使時間が限られているため大量に混合しておくことができず、大量に使用する時は配合頻度が多くなり、能率の低下を免れないという欠点がある。

これら2成分型エポキシ樹脂組成物の欠点を解決する目的で、これまでにいくつかの1成分型エポキシ樹脂組成物が提案されている。例えば、ジシアングリアミド、BF₃・アミン錯体、アミン塩等の潜在性硬化剤をエポキシ樹脂中に配合したもの、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を混合し、直ちに冷凍して反応の進行を停止させたもの、アミン系

硬化剤をマイクロカプセル化してエポキシ樹脂中に分散させたもの、モレキュラーシーブに硬化剤を吸着させて硬化剤とエポキシ樹脂との接触を抑制したもの等がある。しかし、冷凍型式、マイクロカプセル化型式、モレキュラーシーブ型式等は、現状において製造コストが著しく高く、また、性能面でも満足できるものではない。潜在性硬化剤を使用する例においても、貯蔵安定性の優れているものは硬化に高温を必要とし、また比較的低温で硬化できるものは貯蔵安定性が劣るという欠点があり、実用上満足されるものではない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このような現状においても、硬化剤の取扱い易さ、低価格ということから潜在性硬化剤を使用したノ成分型エポキシ樹脂組成物が多く見られる。しかし、前述したように貯蔵安定性の良好なものは硬化性が劣るという欠点があるため、様々な改良が加えられている。例えば、ジシアンジアミドは古くから知られている潜在性硬化剤であるが、単独で硬化させる場合ノ70℃以上の硬化温度が必

要である。なお、貯蔵安定性は常温で6ヵ月以上である。この硬化温度の低下のために、促進剤として3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ジメチル尿素化合物等の添加が提案されている。その結果、硬化温度は低下したものの、貯蔵安定性が不良となり、ジシアンジアミドの潜在性が十分に生かされていない。したがって、ジシアンジアミドのような潜在性硬化剤の有する良好な貯蔵安定性の性能を損なわずに、硬化温度を低下させることのできる促進剤を含む、ノ成分型エポキシ樹脂組成物の出現が大いに要望されていた。

本発明者らは、このような従来のノ成分型エポキシ樹脂組成物のもつ欠点を克服し、しかもノ成分型としての利点を十分に生かすことができるエポキシ樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ね、本発明をなすに至つたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は、(1)エポキシ樹脂と(2)グアニジン化合物、芳香族アミン化合物、カルボン酸無水物化合物、ヒドラジド化合物から選ばれた一つ

もしくはその混合物および(3)融点が50～150℃の粉末状エポキシ樹脂用硬化剤に表面処理剤を加えて表面処理することによつて、表面処理後の融点が表面処理前の融点に比べて5～50℃高い化合物とからなる硬化性組成物に関するものである。

以下に本発明に係る硬化性組成物についてさらに詳細に説明する。

本発明に使用される第ノ成分であるエポキシ樹脂は、平均してノ分子当り2個以上のエポキシ基を有するものであれば特に制限はない。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシンなどの多価フェノール、またはグリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸、β-オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル、あるいはフタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られ

るポリグリシジルエステル、あるいは4,4'-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノールなどとエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン化合物、さらにはエポキシ化ノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルである。また、エポキシ樹脂中の加水分解性塩基は貯蔵安定性および硬化性に大きく影響を及ぼすため、望ましくは300ppmを超えないものがよい。さらに好ましくは50ppmを超えないものがよい。

本発明において第2成分として利用されるのは、グアニジン化合物、芳香族アミン化合物、カルボン酸無水物化合物、ヒドラジド化合物であり、その中から選ばれた一つもしくはその混合物である。使用されるグアニジン化合物は、例えば、ジシアンジアミド、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジ

メチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等が挙げられる。芳香族アミン化合物は、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、ジアミノジフェニルアミン、ジアミノビフェニル、ビス(3-クロル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノ安息香酸等が挙げられる。カルボン酸無水物化合物は、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水-3-クロルフタル酸、無水-4-クロルフタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水ジメチルコハク酸、無水ジクロルコハク酸、メチルナジック酸、ドデシルコハク酸、無水クロレンジック酸、無水マレイン酸等が挙げられる。ヒドラジド化合物として、例えば、コハク酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、グルタ

ンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン化合物、あるいは無水フタル酸、無水3-クロルフタル酸、無水4-クロルフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ジメチルコハク酸等の酸無水物化合物、あるいはイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物などが挙げられる。

また、その他の例として、次に挙げるエポキシ樹脂用硬化剤(A)、(A)と反応する化合物(B)との組合わせにより得られる融点50~150℃の反応生成物でも、表面処理前化合物として使用できる。

(A)はエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の脂肪族アミン化合物、あるいはメタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビスアミノメチルジフェニルメタン等の芳香族アミン化合物、あるいは無水フタル酸、

ル酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド、フタル酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド、テレフタル酸ヒドラジド、p-オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド、マレイン酸ヒドラジド等が挙げられる。

本発明に使用される第3成分の融点が50~150℃の粉末状エポキシ樹脂用硬化剤(以下表面処理前化合物と略)は、50~150℃の融点の硬化剤を粉砕することにより得られる。表面処理前化合物の融点が50℃以下の場合、粉末状の表面処理前化合物が貯蔵時に凝集し易く、取扱いが困難となる。150℃以上では目的とする短時間硬化が劣る。硬化の容易性、貯蔵安定性の特に優れたものを得るために好ましい融点は、60~120℃である。なお本発明でいう融点とは、その物質の溶けはじめの温度を示す。測定法はJISK0064「化学製品の融点測定法」である。

融点が50~150℃の硬化剤として、例えば、単体では、メタフェニレンジアミン、パラフェニレ

無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水ジメチルコハク酸等のカルボン酸無水物化合物、あるいはアジピン酸ヒドラジド、コハク酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド、テレフタル酸ヒドラジド等のヒドラジド化合物、あるいはジシアングリアミド、あるいは2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩等が挙げられる。

(B)は、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、ダイマー酸等のカルボン酸化合物、あるいはエタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸化合物、あるいはトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシ

アネート等のイソシアネート化合物、あるいはp-ヒドロキシステレン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。(A)と(B)との反応は従来公知の一般的合成方法で行なうことができ、融点のコントロールも(A)と(B)の反応量をコントロールすることにより行なわれる。

表面処理前化合物として融点が50〜150℃であるなら、適宜上述の硬化剤から選択を行えばよいが、好ましくは表面処理前化合物の1分子中にアミノ基活性水素2個以上有するか、または表面処理前化合物の1分子中に3級アミノ基を1個以上有するものがよい。アミノ基活性水素を2個以上有するものとして、例えば、前述の融点が50〜150℃である芳香族アミン化合物、あるいはエチレンジアミンのエポキシ樹脂付加物、ジエチレントリアミンのエポキシ樹脂付加物、トリエチレンテトラミンのエポキシ樹脂付加物、テトラエチレンペンタミンのエポキシ樹脂付加物、ヘキサメチレンジアミンのエポキシ樹脂付加物、ジエチルアミノプロピルアミンのエポキシ樹脂付加物等の

コントロールすることにより行なわれる。

これらの表面処理前化合物の中で、硬化の容易性、貯蔵安定性が特に優れたものを得るためには、表面処理前化合物の1分子中にヒドロキシル基を1個以上有するイミダゾール誘導体であることが特に好ましい。このようなものとしては、イミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩と、1分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物との付加物が挙げられる。使用されるイミダゾール化合物として、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等とそのカルボン酸塩が挙げられる。カルボン酸としては、酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等が挙げられる。また、使用されるエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグ

リシジルアミンとエポキシ樹脂の付加物、あるいは脂肪族アミンとジカルボン酸の縮合物等、あるいは脂肪族アミンとトリレンジイソシアネート付加物、脂肪族アミンのヘキサメチレンジイソシアネート付加物等のポリ尿素、あるいはコハク酸ヒドライド、アジピン酸ヒドライド、ジシアングアミド等の変性体が挙げられる。3級アミノ基を1個以上有するものとして、例えば、前述の融点が50〜150℃であるイミダゾール化合物、あるいはイミダゾール化合物とエポキシ樹脂の付加物、イミダゾール化合物のカルボン酸塩のエポキシ樹脂付加物、あるいはジメチルアミンのエポキシ樹脂付加物、ジエチルアミンのエポキシ樹脂付加物、ジプロピルアミンのエポキシ樹脂付加物、ジ(ヒドロキシメチル)アミンのエポキシ樹脂付加物、ジ(ヒドロキシエチル)アミンのエポキシ樹脂付加物等の2級アミノ基を有する化合物とエポキシ樹脂との付加物等が挙げられる。これら硬化剤の反応は従来公知の一般的合成方法で行なうことができ、融点のコントロールも反応物の反応量をコ

ントロールすることにより行なわれる。リシジルエーテル、p-キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブテレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等のモノエポキシ化合物、あるいは本発明の第1成分で挙げたエポキシ樹脂がある。優れた硬化性、貯蔵安定性を得るためにはイミダゾール化合物として2-メチルイミダゾール、あるいは2-エチル-4-メチルイミダゾールから選ばれた一つもしくはその混合物が好ましく、またエポキシ化合物としてはビスフェノールAとエピクロールヒドリンを反応して得られるエポキシ樹脂が最も好ましい。

このイミダゾール化合物とエポキシ化合物の付加物の反応は従来公知の一般的方法で行なうことができる。融点のコントロールも、イミダゾール化合物とエポキシ化合物の反応量をコントロールすることにより行なわれる。

本発明に使用される粉末状エポキシ樹脂用化合物の粒度は特別に制限するものではないが、粒度が大きすぎる場合硬化性を遅らせたり、硬化物の

物性を損なうことがある。好ましくは平均粒径 50μ 以下であり、これ以上平均粒径が大きくなると硬化物の物性において、耐薬品性、機械的強度の低下を招く。最適には 1μ 以下である。

本発明でいう粒度とは、日本粉体工業技術協会編「炭集工学」(昭和27年発行)の表-4.4中に示される遠心沈降法または沈降法で測定されるストークス径を指すものとする。また、平均粒径は、モード径を指すものとする。

本発明に使用される粉末状エポキシ樹脂用化合物の形状は特別に制限するものではないが、硬化の容易性等から、好ましくは球状でないものがよい。球状ではない形状を得るためには、機械的粉碎を行えばよい。例えば、ハンマーミル粉碎機、ジェット粉碎機、ボールミル粉碎機等を使用すればよい。

本発明で使用される表面処理剤は、次のようなものを挙げることができる。例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸化合物、あ

散させ、表面処理剤を添加する方法、あるいは表面処理前化合物を気流中で流動状態にしておき、表面処理剤を噴霧する方法等がある。

本発明において、表面処理後化合物の融点が表面処理前化合物の融点に比べて $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ に高くすることは、貯蔵安定性および硬化性の関係から非常に重要なことである。すなわち、表面処理後化合物の融点が表面処理前化合物の融点に比べて 5°C 以下の場合、硬化性の面では表面処理前後において差はあまりみられないが、目的とする貯蔵安定性の面で表面処理後化合物に改良がみられず夏季使用には耐えられない。表面処理前後の融点差が 50°C 以上の場合、表面処理後化合物の貯蔵安定性は非常に良好なものとなるが、硬化性において表面処理前化合物と比べ著しく劣つてしまう。この融点の差は、表面処理前化合物および表面処理剤の種類あるいはその添加量によりコントロールできる。硬化性、貯蔵安定性から特に好ましい融点差は $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ である。

本発明において、表面処理剤によつて形成され

るいはエタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸化合物、あるいはフェニルイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメタレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物、あるいは塩化アセチル、プロピオン酸塩化物、コハク酸塩化物、アジピン酸塩化物等の酸ハロゲン化合物、あるいは無水酢酸、無水プロピオン酸、無水フタル酸等の酸無水物化合物、あるいはエポキシ基を1個以上有するエポキシ化合物、あるいはp-ヒドロキシステレン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。好ましくは、1分子中イソシアネート基を1個以上有する化合物である。特に好ましくはトリレンジイソシアネート、あるいは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから選ばれた一つもしくはその混合物であり、貯蔵安定性、硬化性が非常に優れたものが得られる。

本発明において、表面処理前化合物に表面処理剤を加えて表面処理する方法としては、例えば、表面処理前化合物を溶解することのない溶剤に分

る膜の厚みは、硬化性、貯蔵安定性の面から決定するものであるが、好ましくは $100\sim 10000\text{\AA}$ がよい。 100\AA 以下では貯蔵安定性が改良されず、 10000\AA 以上では硬化性において表面処理前化合物と比べ著しく劣つてしまう。ここでいう膜の厚みは、表面処理後化合物をスライスした後、透過型電子顕微鏡により観察される。硬化性、貯蔵安定性から特に好ましい膜の厚みは、 $200\sim 1000\text{\AA}$ である。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、第1成分のエポキシ樹脂、第2成分のジアジン化合物等、第3成分の表面処理後化合物は単に均一に混合することにより得られる。混合量は、硬化性、硬化物の面から決定されるものであるが、好ましくは第1成分のエポキシ樹脂100重量部に対し、第2成分のジシアジアミド等 $5\sim 80$ 重量部、第3成分の表面処理後化合物 $0.1\sim 20$ 重量部である。すなわち、第2成分が1重量部未満、第3成分が 0.1 重量部未満であると、十分な硬化性能を得るためには非常に時間を必要とし実用的でない。ま

た、第2成分が80重量部、第3成分が20重量部を超える場合、配合物の粘度が高くなり取扱いが困難となる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、所望によつて他種硬化剤を併用することができる。例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、所望によつて増量剤、補強剤、充てん剤および顔料等を添加できる。例えば、コールタール、ガラス繊維、アスベスト繊維、けい素繊維、炭素繊維、セルローズ、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、鉱物性けい酸塩、雲母、アスベスト粉、スレート粉、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チヨーク粉、石こう、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ベントン、シリカ、エアロゾル、リトホン、バライト、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、金、アルミニウム粉、鉄粉等を挙げることができ、これらいずれもその用途に応じ有効に用いられる。

組成物は、常温での貯蔵安定性に優れ、かつ従来の1成分型エポキシ樹脂組成物に比べその硬化性が非常に改良され、良好な性能を有する硬化物を与えるものである。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、優れた硬化物性を与えるため、広い分野に利用できる。例えば接着剤関係において自動車分野ではヘッドライト、ガソリンタンクの接着、ボンネットなどのヘミングフランジ部の接着、ボデーおよびルーフ部の鋼板の継合わせ、あるいは電気分野ではスピーカーマグネットの接着、モーターコイルの含浸および接着、テープヘッド、バッテリーの接着、蛍光灯安定器の接着、あるいは電子分野ではダイボンディング用接着剤等が挙げられる。塗料関係においては粉体塗料用、あるいは特殊な分野としてソルダーレジストインキ、導電性塗料等が挙げられる。また、電気絶縁材料、積層構造体等にも利用できる。

[実施例]

以下例を挙げて本発明を説明するが、これらの

本発明のエポキシ樹脂組成物には、所望によつて有機溶剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、変性エポキシ樹脂等を添加できる。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。反応性希釈剤としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、N,N'-ジグリシジル- α -トルイジン、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサングオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、石油系溶剤等が挙げられる。変性エポキシ樹脂としては、例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキド変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[発明の効果]

このようにして得られた本発明のエポキシ樹脂

例によつて本発明の範囲を制限されるものではない。例中の「部」は重量部を示す。

参考例1

2-エチル-4-メチルイミダゾールとAER 461(旭化成工業製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量470)との付加物(反応モル比2:1)を約20メッシュ程度に粗粉砕した後微粉砕し、平均粒径 3.0μ の表面処理前化合物を得た。このものの融点は 100°C である。

この表面処理前化合物100部をキシレン200部に分散させ、 50°C 加熱攪拌下にコハク酸塩化物4部を添加した。2時間そのまま続け、その後系を減圧しキシレンを除去し、表面処理後化合物とした。このものの融点は 125°C である。これを表面処理後化合物Aとする。

参考例2

2-ウンデシルイミダゾールとAER 330(旭化成工業製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量185)との付加物(反応モル比2:1)を約20メッシュ程度に粗粉砕した後微粉砕

し、平均粒径 2.6μ の表面処理前化合物を得た。
このものの融点は 90°C である。

この表面処理前化合物100部をトルエン150部に分散させ、 40°C で加熱攪拌下にフェニルグリシジルエーテル5.0部を添加した。1時間そのまま続け、その後濾過し、減圧乾燥して表面処理された化合物を得た。このものの融点は 115°C である。

これを表面処理後化合物Bとする。

参考例3

2-フェニルイミダゾールとDEN 43/ (ダウケミカル社製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量175)との付加物(反応モル比2:1)を約20メッシュ程度に粗粉碎した後微粉碎し、平均粒径 2.5μ の表面処理前化合物を得た。このものの融点は 105°C である。

この表面処理前化合物100部をヘキササン250部に分散させ、 60°C で加熱攪拌下にキシリレンジイソシアネートを3部添加した。1時間そのまま続け、その後濾過し、減圧乾燥して表面処理された化合物を得た。このものの融点は 120°C である。

また、比較例としてAER 33/100部にジシアミドのみ配合した組成物および、参考例3においてキシリレンジイソシアネートの添加量を0.8部にした時(表面処理後化合物E、融点 108°C)、また、キシリレンジイソシアネートの添加量を8部にした時(表面処理後化合物F、融点 160°C)を配合し、実施例と同様の試験を行なった。その結果を表-1に示す。

(評価法)

ゲルタイム：各温度の鉄板上に組成物を0.5g

のせ、承ひきがなくなるまでの時間を示す。

貯蔵安定性：各温度において組成物の粘度上昇が2倍以下の期間を示す。

(以下余白)

これを表面処理後化合物Cとする。

参考例4

トリエチレンテトラミンとAER 66/1との付加物(反応モル比2:1)を約20メッシュ程度に粗粉碎した後微粉碎し、平均粒径 3.5μ の表面処理前化合物を得た。このものの融点は 85°C である。

この表面処理前化合物100部をヘキササン200部に分散させ、 25°C で攪拌下に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを3.5部添加した。3時間そのまま続け、その後濾過し、減圧乾燥して表面処理された化合物を得た。このものの融点は 103°C である。

これを表面処理後化合物Dとする。

実施例1~6, 比較例1~3

AER 33/ (旭化成工業株式会社、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量189)100部に対して、表-1に示す量を配合した。この組成物を用いて、ゲルタイム、貯蔵安定性を測定した。その結果を表-1に示す。

実施例	表面処理後化合物名	添加量(部)	本発明の新2成分添加量(部)		ゲルタイム(分)		貯蔵安定性	
					130℃	160℃	25℃	50℃
1	A	4	ジシアミド	8	10	2	>6ヵ月	>14日
2	A	4	無水トリメリット酸	25	8	2	>6ヵ月	>14日
3	B	2	ジシアミド	8	12	3	>6ヵ月	>14日
4	C	2	ジシアミド	8	9	2	>6ヵ月	>14日
5	C	2	ジシアミド+ビスフェノールA	20	15	4	>6ヵ月	>14日
6	D	5	ジシアミド	8	20	8	>6ヵ月	>14日
比較例1	-	-	ジシアミド	8	>60	40	>6ヵ月	>14日
2	E	2	ジシアミド	8	9	2	1ヵ月	2日
3	F	2	ジシアミド	8	20	8	>6ヵ月	>14日

手続補正書 (自発)

昭和60年4月2日

特許庁長官 志賀 学殿

1. 事件の表示

昭和60年特許第31439号

2. 発明の名称 硬化性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏名 (003) 旭化成工業株式会社
代表取締役社長 宮崎 輝

4. 代理人

住所 東京都新宿区四谷3丁目7番地かつ新ビル5B
郵便番号160 電話 03-359-8530
氏名 (7534) 弁理士 星 野

5. 補正命令の日付 なし

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容 (別紙のとおり)

(5) 第9頁5行「酸無水物化合物」を「カルボン酸無水物化合物」と訂正する。

(6) 第10頁4行～6行「アジピン酸ヒドラジド、コハク酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド、テレフタル酸ヒドラジド」を「アジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド」と訂正する。

(7) 第12頁5行～6行「コハク酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、」を「コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、」と訂正する。

(8) 第16頁9行「酸無水物化合物」を「カルボン酸無水物化合物」と訂正する。

(9) 第17頁20行～第18頁1行「表面処理剤によって形成される膜の厚みは、」を「表面処理前化合物に表面処理剤を加えて表面処理することによって、表面処理前化合物の表面に膜が形成される。形成された膜の厚みは、」と訂正する。

補正の内容

明細書の記載を次のとおり補正する。

(1) 第7頁15行～17行

「無水メチルコハク酸、・・・ドデシルコハク酸、」を

「メチル無水コハク酸、ジメチル無水コハク酸、無水ジクロロコハク酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、」と訂正する。

(2) 第7頁19行～第8頁3行

「コハク酸ヒドラジド、・・・テレフタル酸ヒドラジド、」を

「コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、」と訂正する。

(3) 第8頁5行「マレイン酸ヒドラジド」を「マレイン酸ジヒドラジド」と訂正する。

(4) 第9頁4行～5行「無水ジメチルコハク酸」を「ジメチル無水コハク酸」と訂正する。

(10) 第18頁9行の後10行の前に次の記載を挿入する。

「本発明において、表面処理前化合物と表面処理後化合物の融点差は、表面処理前化合物に膜が形成されることによる見掛けの融点上昇のためであると推定される。」

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 弁理士 星 野 透